

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

004567724

WPI Acc No: 1986-071068/198611

XRAM Acc No: C86-030278

XRPX Acc No: N86-051823

Electrophotographic imaging member - has abrasion protective layer of crosslinked organosiloxane-silica hybrid polymer without effecting electrophotographic properties

Patent Assignee: XEROX CORP (XERO)

Inventor: SCHANK R L

Number of Countries: 003 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
GB 2163972	A	19860312	GB 8521625	A	19850830	198611 B
JP 61072257	A	19860414	JP 85189343	A	19850828	198621
US 4595602	A	19860617	US 84647086	A	19840904	198627
GB 2163972	B	19871216				198750
JP 93075111	B	19931019	JP 85189343	A	19850828	199344

Priority Applications (No Type Date): US 84647086 A 19840904

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
GB 2163972	A		14		
JP 93075111	B		14	G03G-005/147	Based on patent JP 61072257

Abstract (Basic): GB 2163972 B

An electrophotographic imaging member is overcoated with a liq. contg. (1) a cross-linkable siloxanol-colloidal silica hybrid material having at least one Si bonded OH per three-SiO-units on the imaging member and (2) a hydrolysed ammonium salt of an alkoxy silane of formula (I). In (I) R1, R2, R3= opt. substd. 1-4C aliphatic gp., R4=opt. substd. aliphatic gp. or -(CH2)y-C(=O)-C(R5)C=CH2, where y=2 to 4; R5=H or alkyl; Z= 1 to 5; and X=anion; the liq. having an acid number less than 1. The liq. is cured until (1) and (2) react to form a hard cross-linked solid organosiloxane-silica hybrid polymer layer.

USE/ADVANTAGE - The coating protects the electrophotographic member from abrasion without effecting its electrophotographic properties.
(14pp Dwg.No.0/0)

Abstract (Equivalent): GB 2163972 B

A process for forming an overcoated electrophotographic imaging member comprising the steps of providing an electrophotographic imaging member, applying coating in liquid form comprising a crosslinkable siloxanol-colloidal silica hybrid material having at least one silicon bonded hydroxyl group per every three -SiO units on said electrophotographic imaging member and a hydrolysed ammonium salt of an alkoxy silane having the formula (I) wherein R1, R2 and R3 are independently selected from the group consisting of aliphatic and substituted aliphatic radicals having 1 to 4 carbon atoms, R4 is selected from the group consisting of aliphatic radicals, substituted aliphatic radical and the group (II) wherein y is a number from 2 to 4, and R is hydrogen or an alkyl radical, z is a number from 1 to 5, and X is an anion, said coating in liquid form having an acid number less than about 1, and curing said cross-linkable siloxanol-colloidal silica hybrid material until said siloxanol-colloidal silica hybrid material reacts with said hydrolysed ammonium salt to form a hard cross-linked solid organosiloxane-silica hybrid polymer layer.

Abstract (Equivalent): US 4595602 A

Electrophotographic imaging member is applied with a final outer coating liq. comprising a crosslinkable siloxanol colloidal silica

hybrid material (I) having at least one Si bonded OH gp. per 3-SiO-units on the imaging member and 2-30 wt.% w.r.t. (I) of hydrolysed ammonium salt of an alkoxy silane of formula.

$((R10)3Si-(CH2)z-NR2R3R4)(+). X(-).$

The coating is then cured to form a hard polymer layer free of detectable acid and 0.3-3 micron thick. In the formula R1-3 are 1-4C (substd.) aliphatic gps.; R4 is (substd.) aliphatic gp. or $(CH2)y-O-CO-CR5=CH2$; y is 2-4; R5 is H or alkyl; z is 1-5; and X is an anion.

ADVANTAGE - The protective layer does not degrade images, under high temp. and humidity conditions, has excellent toner release and transfer properties, extends the useful life of the member and controls residual charge build up. (11pp)t

Title Terms: ELECTROPHOTOGRAPHIC; IMAGE; MEMBER; ABRASION; PROTECT; LAYER; CROSSLINK; ORGANO; SILOXANE; SILICA; HYBRID; POLYMER; EFFECT; ELECTROPHOTOGRAPHIC; PROPERTIES

Derwent Class: A89; G08; P42; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-005/147

International Patent Class (Additional): B05D-005/12; G03G-005/14

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A06-A00E4; A12-L05D; G06-A08; G06-F07A

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A01B

Plasdoc Codes (KS): 0004 0016 0205 0211 0218 0222 0224 0231 0500 3011 0535
1058 1288 3180 1292 1306 1307 1319 1458 1462 1971 2020 2043 2064 2148
2152 2172 2198 2231 2235 2300 2307 2318 2427 2432 2437 2439 2440 2493
2507 2575 2622 2654 2657 3252 2676 2718 2726 2728 2729 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 038 04- 040 05- 074 077 081 082 116 143 144 151 155 157 158 163
164 166 169 170 171 229 231 262 293 303 311 315 316 332 341 344 346
355 359 38- 39- 398 42- 431 438 44& 443 445 47& 473 477 48- 528 532
537 54& 55- 551 560 561 575 596 597 598 600 658 659 688 689 720 725

Derwent Registry Numbers: 0270-U; 0271-U; 0345-U; 0436-U

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-72257

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)4月14日

G 03 G 5/14

1 0 3

7381-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全16頁)

⑭ 発明の名称 オーバーコートされた電子写真画像形成部材の製造方法

⑮ 特 願 昭60-189343

⑯ 出 願 昭60(1985)8月28日

優先権主張 ⑰ 1984年9月4日 ⑱ 米国(US) ⑲ 647086

⑳ 発 明 者 リチャード ルイス アメリカ合衆国ニューヨーク州ウェブスター、メープル
シヤンク ドライブ 682

㉑ 出 願 人 ゼロックス コーポレ アメリカ合衆国ニューヨーク州ロチェスター ゼロックス
ーション スクエアー(番地なし)

㉒ 代 理 人 弁理士 浅 村 皓 外2名

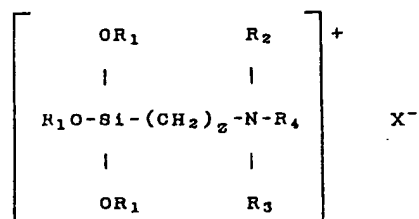
明 細 書

1. 発明の名称

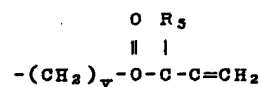
オーバーコートされた電子写真画像形成部材の
製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 電子写真画像形成部材を用意し、該電子写真
画像形成部材上で-SiO-単位3個毎に少なくとも
1個の珪素結合ヒドロキシシル基を有する架橋性シ
ロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料
と式



(式中、R₁、R₂、およびR₃は炭素原子1～4
個を有する脂肪族基と置換脂肪族基とからなる群
から個別に選択され；R₄は脂肪族基と置換脂肪族
基と式



(但し、yは2～4の数であり、そしてR₅は水
素またはアルキル基である)とからなる群から選
択され、zは1～5の数であり、そしてXは陰イ
オンである)を有するアルコキシシランの加水分
解されたアンモニウム塩とからなる液状形態の酸
価約1未満の被覆材で被覆し、そして該シロキサ
ノール-コロイドシリカハイブリッド材料が該加
水分解されたアンモニウム塩と反応して硬質架橋
固体オルガノシロキサン-シリカハイブリッド重
合体層を生成するまで該架橋性シロキサノール-
コロイドシリカハイブリッド材料を硬化する工程
からなる、オーバーコートされた電子写真画像形
成部材の製造方法。

(2) 該アンモニウム塩がトリメトキシシリルプロ
ピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリ
ドである、特許請求の範囲第1項の方法。

(3) 該アンモニウム塩がN-ビニルベンジル-N

- 2 - (トリメトキシシリルプロピルアミノ)エチルアンモニウムクロリドである、特許請求の範囲第1項の方法。

(4) 液状形態の該被覆材が該架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の重量に対して約2~約30重量%の該アンモニウム塩からなる、特許請求の範囲第1項の方法。

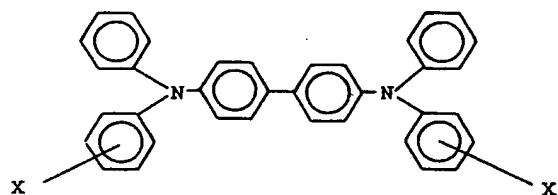
(5) 該架橋オルガノシロキサン-シリカハイブリッド重合体固体層が約0.3 μ ~約3 μ の厚さを有する、特許請求の範囲第1項の方法。

(6) 該被覆材が架橋オルガノシロキサン-シリカハイブリッド重合体固体層に成るまで該触媒を活性化するために該被覆材を加熱することを包含する、特許請求の範囲第1項の方法。

(7) 該固体層が何らかの検出しうる酸を実質的に含有しない、特許請求の範囲第1項の方法。

(8) 液状形態の該被覆材が該シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料のための可塑剤を含有している、特許請求の範囲第1項の方法。

(9) 該可塑剤がヒドロキシ末端基を有するジメチ



(式中、XはCH₃とC₆H₅からなる群から選択される)を有する、特許請求の範囲第10項の方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の背景

本発明はオーバーコートされた電子写真画像形成部材を製造する方法、特に、架橋性オルガノシロキサンコロイドシリカハイブリッド重合体とアルコキシシランのアンモニウム塩との固体反応生成物によつてオーバーコートされた電子写真画像形成部材を製造する方法に関する。

電子写真画像形成部材を利用する静電潜像の形成および現像は周知である。最も広く使用されている方式の一つはカールソンの米国特許第2,297,691号に記載されているようなゼログ

ルポリシロキサンである、特許請求の範囲第1項の方法。

00 該被覆材の該硬化は該架橋オルガノシロキサン重合体固体層がイソプロピルアルコールに実質的に不溶性になるまで続行される、特許請求の範囲第1項の方法。

01 該被覆材が電子写真画像形成部材の無定形セレン層へ適用される、特許請求の範囲第1項の方法。

02 該被覆材が電子写真画像形成部材のセレン合金層へ適用される、特許請求の範囲第1項の方法。

03 該被覆材が電子写真画像形成部材の電荷発生層へ適用される、特許請求の範囲第1項の方法。

04 該被覆材が電子写真画像形成部材の電荷輸送層へ適用される、特許請求の範囲第1項の方法。

05 該電荷輸送層がポリカーボネート樹脂中に分散されたジアミンからなり、該ジアミンが一般式

ラフイーである。この方式においては、電子写真画像形成部材上に形成された静電潜像はそこへ検電性トナー粒子を適用することによつて現像されて静電潜像に対応する可視トナー像を形成する。現像はカスケード現像、パウダークラウド現像、磁気ブラシ現像、液体现像等を含む多数の公知技術によつて行うことができる。付着トナー像は普通はペーパーのような受容部材へ転写される。

電子写真画像形成システムは単一の多層有機または無機光応答性デバイスを利用してもよい。或る光応答性デバイスにおいては、基体が正孔注入層と正孔輸送層によつてオーバーコートされている。これ等デバイスは画像形成システムに非常に有効であることが判明している。このタイプのオーバーコートされた光受容体の詳細は例えば米国特許第4,265,990号に十分に開示されている。この特許の開示は全体的に本願の参考になる。必要ならば、多層光応答性デバイスは保護層によつてオーバーコートされてもよい。保護オーバーコートを利用してもよいその他の光受容体は米国特

許第3.3 1 2.5 4 8号に開示されているセレン合金光受容体のような無機光受容体等であり、この特許の開示は全体的に本願の参考になる。

かかる有機または無機光応答性デバイス様々な画像形成システムに利用されるとき、物理的・化学的汚染の観点から光受容体の性能および寿命に有害な様々な環境条件に遭遇する。例えば、有機アミン、水銀蒸気、人間の指紋、高温等は無定形セレン光受容体を結晶化させることがあり、それによつて望ましくない画質や画像抜けが生ずる。さらに、有機および無機どちらの光応答性デバイス上でも引掻きのような物理損傷は最終コピー上に望まないプリントアウトをもたらすことがある。加えて、帯電装置によつて拡大される酸化に対して敏感な有機光応答性デバイスはマシン環境中で有効寿命の減少を体験することがある。さらに、特定のオーバーコートされた有機光受容体を使用する場合、現像トナー像の形成および転写に関して困難を伴った。例えば、トナー材料が転写またはクリーニング中に光応答性表面からしばしば十

分に解放されないでそこに望まない残留トナー粒子が形成される。これ等望まないトナー粒子は次いで後続の画像形成段階で画像形成表面の中に埋め込まれたり又はその表面から転写されたりするので低品質および／または高かぶりの望ましくない画像をもたらす。場合によつては、乾式トナー粒子でも画像形成部材に接着しそしてトナー粒子の光受容体表面への接着吸引による背景領域でのプリントアウトが起る。このことは光受容体オーバーコート材としてエラストマー重合体または樹脂を用いる場合に特に面倒なことになる。例えば、保護オーバーコート膜中の低分子量シリコン成分はオーバーコート膜の外表面へ移行することがあり、そうするとゼログラフィー式現像中に光受容体の背景領域においてそこに接触した乾式トナー粒子に対する接着剤として作用する。これ等トナー付着は高かぶりプリントを生じさせる。

光受容体上に高電気絶縁性ポリシロキサン樹脂保護オーバーコートを使用する場合、オーバーコートの厚さは望ましくない残留電圧サイクルアッ

プのために極めて薄い層に制限される。薄いオーバーコートは摩耗に対する保護が弱いので光受容体寿命を有意期間延長せしめることに失敗する。導電性オーバーコート成分はもつと厚い被覆を可能にするが、周囲湿度の変化による電気的性質の変動を生じさせることがあり、そして解像力の低下をもたらす横方向伝導に寄与することもある。さらに、高温・多湿での長時間にわたるサイクル使用条件下では、導電性オーバーコート成分を含有するかかるシリコンオーバーコート光受容体は最終コピーの画像に抜けを生じさせることがある。

発明の概要

本発明の目的は上記欠点の多くを克服する改善されたオーバーコート光受容体電子写真画像形成部材を提供することである。

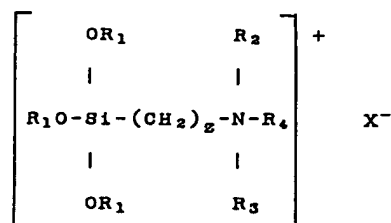
さらに、本発明の目的は高温・多湿での長時間にわたるサイクル使用条件下で画像を劣化させない電子写真画像形成部材用硬化シリコンオーバーコートを提供することである。

さらに、本発明の目的は電子写真画像形成部材からのトナー粒子の優れた解放および転写を達成するオーバーコートを提供することである。

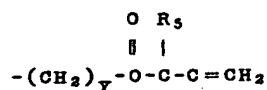
さらに、本発明の目的は電子写真画像形成部材の有効寿命を延長するオーバーコートを提供することである。

さらに、本発明の目的は残留電圧の蓄積およびその結果生ずるプリントかぶりを制御するオーバーコートを提供することである。

本発明のこれ等およびその他目的は電子写真画像形成部材を、電子写真画像形成部材上で-SiO-単位3個毎に少なくとも1個の珪素結合ヒドロキシル基を有する架橋性シロキサン-コロイドシリカハイブリッド材料と式



(式中、 R_1 、 R_2 、および R_3 は炭素原子1～20個を有する脂肪族基と置換脂肪族基とからなる群から個別に選択され； R_4 は脂肪族基と置換脂肪族基と式



(但し、 y は2～4の数であり、そして R_5 は水素またはアルキル基である)とからなる群から選択され、 x は1～5の数であり、そして X は陰イオンである)を有するアルコキシシランの加水分解されたアンモニウム塩とからなる液状形態の酸価約1未満の被覆材で被覆し、そしてシロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料が加水分解されたアンモニウム塩と反応して硬質架橋固体オルガノシロキサン-シリカハイブリッド重合体層を生成するまで架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料を硬化することによって達成される。アルコキシシランのアンモニウム塩の珪素原子に結合したアルコキシ基の加水分解

本発明に有効である架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の例は架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料組成物が酸や、有機および無機酸の金属塩等、のようないオン性成分を実質的に含有しないこと以外にはベスター (Vestar) Q9-6503のようなダウ・コーニングから市販されているものおよびSHC-1000やSHC-1010のようなゼネラル・エレクトリックから市販されているものと本質的に同じものである。「イオン性成分を実質的に含有しない」と云う表現は酸価が約1未満であることとして定義される。酸価の測定は架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド溶液を0.1規定のKOHアルコール溶液で滴定することによるような適当な通常の手法によつて行うことができる。指示薬としてブロムクレゾールパープルを使用した場合には、色はpH 5.2で黄色である。滴定の終点は溶液の色が紫色に変化する点、pH 6.4である。酸価は

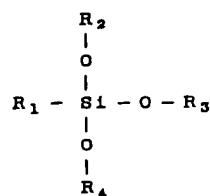
に次ぐ、その得られたヒドロキシル基と架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の珪素原子に結合したヒドロキシル基との縮合はアンモニウム塩をして永久マトリックス中にランダムに分散されたパターン状に化学封鎖する。

KOH の容量 (ml) × KOH の濃度

・ サンプルの重量 (g)

として算出される。これ等架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料はアルコール/水媒体中のコロイドシリカとシラノール部分縮合体との分散物として特徴付けられている。

これ等架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料は好ましくは構造式



(式中、

R_1 は炭素原子1～8個を有するアルキルまたはアレン基であり、そして

R_2 、 R_3 および R_4 はメチルとエチルとからなる群から個別に選択される)

を有する官能性重合性シランから製造されると

考えられる。

3官能性重合性シランのOR基は水で加水分解され、そしてその加水分解された物質はコロイドシリカ、アルコール、および得られる混合物の酸価が1未満となるような微細の酸によつて安定化される。アルコールの少なくとも一部はシランのアルコキシ基の加水分解から付与されてもよい。安定化された物質は電子写真画像形成部材上に被覆材として適用される前にプレポリマーとして部分集合される。重合度はオルガノシロキサンプレポリマーが溶剤を用いて又は溶剤無しで液状形態で電子写真画像形成部材に適用されるように十分な珪素結合ヒドロキシル基を有する十分に低いものであるべきである。一般に、このプレポリマーは- SiO - 単位3個毎に少なくとも1個の珪素結合ヒドロキシル基を有するシロキサノール重合体として特徴付けることができる。代表的な3官能性重合性シランはメチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ブチルトリエ

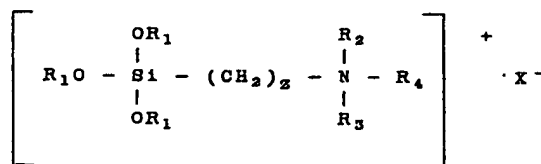
り、本願の架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の製造中には酸を利用しないので酸価は約1未満に達成され、それは主としてシラノール基のせいである。酸を使用しないと製造時間は増大するが最終硬化被膜中のイオン性汚染物質の量は減少する。分散物を1μフィルターに通してろ過して大きなシリカ粒子を除去する。ゲル化または室温での固化を防止するための安定剤は添加されない。

低い酸価を有する架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料は室温でミクログエル化して分散物から抜け出る傾向があるので、貯蔵中は冷凍されねばならない。例えば、低い酸価を有する架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の分散は-9℃の貯蔵温度では数か月後にミクログエルの形成のために通常被覆される。一般に、約-20℃未満の冷凍温度での貯蔵は被覆前の架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料分散物の早過ぎる喪失を確実に回避するのに好ましい。

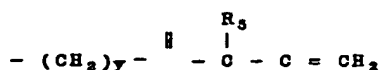
トキシシラン、プロピルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等である。必要ならば、3官能性シランの混合物を使用して架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッドを製造してもよい。メチルトリアルコキシシランはそれから形成された集合被膜がより耐久性であり且つトナー粒子に対してよりアブヘッシブであるので好ましい。

被覆性混合物のシリカ成分はコロイドシリカとして存在する。コロイドシリカは粒子サイズが直径約5〜約150μmである水性分散物で入手できる。平均粒子サイズ約10〜約30μmのシリカ粒子は被覆材に最大安定性を付与する。架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の製造方法の例は米国特許第3,986,997号、第4,027,073号、および第4,439,509号に記載されており、各特許の開示は全体的に本願の参考になる。しかしながら、米国特許第3,986,997号、第4,027,073号、および第4,439,509号に記載されている方法と異な

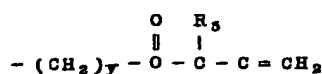
低分子量非反応性オイルは最終オーバーコート膜にとつて一般に望ましくないもので、かかる非反応性オイルは電子写真画像形成部材へ適用する前に除去されるべきである。例えば、線状ポリシロキサンオイルは凝固オーバーコート膜の表面に浸出して望ましくないトナー接着を生じさせる傾向がある。望ましくない不純物を除去するために蒸留のような適する手法を用いてもよい。しかしながら、出発モノマーが純粋である場合には、非反応性オイルは被膜中に存在しない。



〔式中、R₁、R₂、およびR₃は炭素原子1〜20個を有する脂肪族基と置換脂肪族基とからなる群から個別に選択され；R₄は脂肪族基と置換脂肪族基と式



(但し、 Y は2～4の数であり、そして R_3 は水素またはアルキル基である)とからなる群から選択され、 X は1～5の数であり、そして Z は陰イオンである]を有するアルコキシシランの適切な加水分解されたアンモニウム塩はいずれが使用されてもよい。炭素原子1～4個を有する代表的な脂肪族および置換脂肪族基はメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ペンタデシル等である。代表的な陰イオンはクロリド、ブロミド、フルオリド、またはヨージドのようなハライドイオン；硫酸イオン；亜硝酸イオン；硝酸イオン；プロピオン酸イオン；酢酸イオン；ギ酸イオン等である。構造式



によつて表わされる代表的な基はメタクリロキシ

シランの加水分解されたアンモニウム塩は反応前の十分な加水分解を確保するために加水分解開始後約24時間後に架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料と反応せられる。アルコキシシランの加水分解されたアンモニウム塩は比較的安定であり、周囲条件で数か月貯蔵した後でさえ十分に架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッドと反応することができる。

一般に、適度な結果はオーバーコート用混合物が架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料固形分の重量に対して約1重量%～約30重量%のアルコキシシランのアンモニウム塩を含有する場合に得られる。架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料固形分の重量に対して約2重量%～約10重量%の範囲のアルコキシシランのアンモニウム塩が通常好ましい。何故ならば、一般に、それより高い濃度のこれ等添加剤は過度のイオン伝導性のために60～90%の相対湿度条件で画像抜けを生じさせることがあり、他方、約2%未満の濃度は低い相対湿度レ

エチル、アクリロキシエチル等である。

上記式によつて包囲されるアルコキシシランの代表的なアンモニウム塩はトリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリド、トリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムアセテート、メタクリロキシエチルジメチル〔3-トリメトキシシリルプロピル〕アンモニウムクロリド、N-ビニルベンジル-N-2〔トリメトキシシリルプロピルアミノ〕エチルアンモニウムクロリド、アクリロキシエチルジメチル〔3-トリメトキシシリルプロピル〕アンモニウムクロリド、オクタデシルジメチル〔3-トリメトキシシリルプロピル〕アンモニウムクロリド等である。アルコキシシランのこれ等アンモニウム塩はメタノールやエタノールのような適するアルコール中で必要な固形分濃度例えば10～30%に希釈しそれから周囲湿度でやや過剰の水を添加してアルコキシシランの珪素原子に結合したアルコキシ基を加水分解することによつて加水分解される。好ましくは、アルコキ

セルで有効でない。加えて、シロキサノール-コロイドシリカハイブリッドマトリックス材料の望ましい物理的性質はそれより高い濃度のかかる添加剤によつて悪影響を受ける。各々の具体的添加剤の濃度は光受容体上のオーバーコート膜の物理的挙動と電気的挙動の両方に対してそれぞれ最適化されるべきである。

アルコキシシランのこれ等アンモニウム塩を架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料と反応させることによつて、得られる膜の感湿性はこれ等オーバーコート膜の電気的性質の適度な制御が約10%～約90%の広い相対湿度範囲にわたつて達成できるように改変される。さらに、本発明のオーバーコート膜はより厚い保護被膜の使用を可能にするので光受容体の有効寿命が延長される。通常の安定化用塩やアルカリ金属触媒のような移動性イオン成分が硬化架橋シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料オーバーコート膜中に存在する場合には、光受容体は通常の周囲条件下では最初十分に働くが、長時

陶のセラグラフィックサイクル使用では通常の周囲条件下でさえ、印加電場の繰り返し光放電が移動性イオン成分をオーバーコート膜と光受容体との界面に移動させるのでイオン成分の膜厚領域または膜が形成され、それは徐々に導電性を増すようになるという仮説が立てられる。この導電性界面領域は、特に高温・多湿では、プリント抜けの主原因になると考えられる。アルコキシシランのアンモニウム塩を架橋シロキサノール-コロイドシリカハイブリッドマトリックス材料へ化学的に反応させることによつて、アルコキシシランのアンモニウム塩のイオン成分はオーバーコート膜全体に均一に分散され且つその場に永久的に固定されるので広範囲の湿・湿条件下でオーバーコート膜に十分且つ安定な電気的特性が付与される。アルコキシシランのアンモニウム塩は米国特許第4,407,920号第4欄第4～7行にシリコン表面被膜中に分散可能である旨記載されているが、その特許ではその塩は好ましくは後に設けられるシリコン表面被膜のための接着剤膜またはプラ

また、特に厚い被膜を形成する場合には、オーバーコート膜の物理的性質を向上させるために少量の可塑剤を被覆性混合物に添加してもよい。代表的な可塑剤の例はヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン、ナイロン（例えば、エルパミド8061およびエルパミド8064、E.I. デュボンドヌムール社製）、等々である。電子写真画像形成部材に適用する前に架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の全重量に対して約1～10重量部までの可塑剤を被覆性混合物に添加したときに満足な結果が達成される。ヒドロキシ末端ポリジメチルシロキサン可塑剤は架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料と化学的に反応するので、被覆オーバーコート膜の表面に浸出して上面での望ましくないトナー付着および／または光受容体界面での接着欠損を生じさせることができないので、好ましい。

アルコキシシランのアンモニウム塩を含有する本発明の架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料は約0.3 μ ～約5 μ の架橋後厚

イマー層として使用されている。さらに、米国特許第4,407,920号に開示されているシリコン表面被膜は被覆性混合物中に既に混入されているイオン触媒と共に適用されるダウ・コーニング製ベスター[®]樹脂やゼネラル・エレクトリック製シリコン硬質被覆材808-1010等のような組成物である。これ等シリコン表面被膜はまた50を越す酸価を有している。従つて、被覆性混合物中に既に混入されているイオン触媒と共に付与されたこれ等シリコン表面被膜は長時間サイクル使用条件を与えられたときに潜在的なプリント抜け問題を呈する。

オーバーコート膜の電気的または物理的性質を向上させるために少量の樹脂をこの被覆性混合物に添加してもよい。代表的な樹脂の例はポリウレタン、ナイロン、ポリエステル等である。電子写真画像形成部材に適用する前に全被覆性混合物の全重量に対して約5～30重量部までの樹脂を被覆性混合物に添加したときに満足な結果が達成される。

さを有する薄い被膜として電子写真部材に適用される。被膜厚が約5 μ を越えると、拡方向導電性によつて抜けやぼけの画像問題が起ることがある。約0.3 μ 未満の厚さは適用が難しいが吹付手法によれば多分適用可能であろう。一般に、厚い被膜の方が耐擦によい傾向がある。さらに、引擦を起すものが電子写真画像形成部材自体の表面に接触しない限り、引擦はプリントアウトされないので、被膜は厚い程深い引擦を許容する。約0.5 μ ～約3 μ の厚さを有する架橋被膜は電気的性質、転写性、クリーニング性、および耐引擦性を最適化すると云う観点から好ましい。また、これ等被膜は光受容体を雰囲気条件の変動から防護し、そして人間の手が触れることさえ許容できる。

被覆性混合物の酸価が約1未満に維持される限り架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料を硬化するため又はその硬化を助けるために最量のイオン性融合触媒は許容されるが、イオン性成分無しの触媒は高温・多湿でのプリント抜けを最小にする又は完全に回避するので架橋

性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の硬化についで好ましい。代表的な縮合触媒はγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、無水アンモニア蒸気、等々である。

縮合触媒は通常、被覆性混合物を電子写真画像形成部材に適用する前に、架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料を含有する被覆性混合物の中に混入される。銀むなれば、縮合触媒を被覆性混合物から抜かしてもよい。縮合触媒が用いられる場合、被覆性混合物に添加されるその量は架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の重量に対して通常約10重量%未満である。

シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料を架橋する硬化温度の選択は使用される触媒のタイプおよび量並びにオーバーコートされた光受容体の熱安定性に依存する。一般に、満足な硬化は触媒を使用したときには約30℃〜約100℃

の硬化温度で、そして触媒を使用しないときには約100℃〜約140℃の温度で達成される。硬化時間は使用触媒の量およびタイプ並びに使用温度によつて変動する。架橋性シロキサノールの硬化即ちシラノールの部分縮合を通して、残存ヒドロキシ基は縮合してシルセスキオキサン $\text{RSiO}_{3/2}$ を生成する。オーバーコート膜は十分に架橋されると、イソプロピルアルコールに溶解しない硬い固体被膜に成る。架橋被膜は予想外に硬く、とがった5日または6日鉛筆による引掻に耐える。

アルコキシシランのアンモニウム塩を含有する架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料はいずれか適する手法によつて電子写真画像形成部材に適用できる。代表的な被覆技術はブレード塗布、浸漬塗布、ロール塗布、フロー塗布、吹付、ドローバー適用法である。いずれか適する溶剤または混合溶剤を利用して所望の被膜厚の形成を容易にしてもよい。メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール等のようなアルコールは有

機および無機どちらの電子写真画像形成部材に対しても優れた結果をもつて使用できる。溶剤または希釈剤の添加はまたミクロゲル形成を最小にするらしい。必要ならば、被覆作業中の蒸発速度を制御するために2-メトキシエタノールのような溶剤を被覆混合物に添加してもよい。

必要ならば、電子写真画像形成部材に対する架橋シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の接着性を改善するためにプライマー被膜を電子写真画像形成部材に適用してもよい。代表的なプライマー被覆性材料は例えばポリエステル(例えばバイテルPE-100、グッドイヤー・タイヤ&ラバー社製)、ポリメチルメタクリレート、ポリ(カーボネート-コ-エステル)(例えば、0E3250、ゼネラル・エレクトリック社製)、ポリカーボネート、類似物、およびそれ等の混合物である。約80:20の重量比を有するポリエステル(バイテルPE-200)とポリメチルメタクリレートのプライマー被覆材はセレンおよびセレン合金電子写真画像形成部材のために

は接着並びに保護が達成されるので好ましい。

いずれの適する電子写真画像形成部材も本発明の方法で被覆できる。電子写真画像形成部材は無機または有機光応答性材料を1層以上で含有できる。代表的な光応答性材料はセレン、セレン合金例えばヒ素セレンやテルルセレン合金、ハロゲンド-ブドセレン、およびハロゲンド-ブドセレン合金等である。代表的な多層光応答性デバイス米国特許第4,251,612号に記載されているものであり、そのデバイスは導電性基体と、その上に被覆された重合体中に分散されたカーボンブラックまたはグラファイトからなる層であつてその表面上の腐へ正孔を注入できる層と、正孔注入材料層と作用的に接触している正孔輸送層と、その上に被覆された無機または有機光導電性材料からなる電荷発生材料の層(この層は電荷輸送層と接触している)と、電荷発生層の上に設けられた絶縁性有機樹脂の層とからなる。本発明の範囲に包含されるその他の有機光応答性デバイスは基体とバインダー中の三方晶系セレンまたはバナジウム

タロシアニンのような発生層と、米国特許第4,265,990号に記載されているような輸送層とからなるもの等である。

電子写真画像形成部材はいずれの適する構成から成つてもよい。代表的な構成はシート、ウエブ、可撓性または剛性シリンダー等である。一般に、電子写真画像形成部材は電気絶縁性、導電性、不透明、または実質的に透明のいずれであつてもよい支持基体を有している。基体が電気絶縁性である場合には、通常、導電層が基体に適用される。導電性基体または導電層はアルミニウム、ニッケル、黄銅、バインダー中の導電性粒子、等々のような適する材料から成ればよい。可撓性基体としては、アルミニウム熱着マイラのような適する通常基体を利用してよい。必要な可撓度に応じて、基体層はいずれの所望厚さを有していてもよい。可撓性基体にとつての代表的な厚さは約3ミル〜約10ミルである。

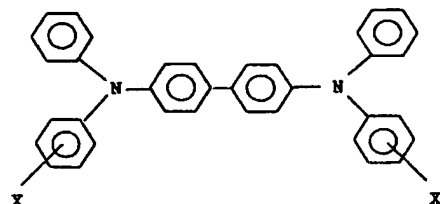
一般に、電子写真画像形成部材は導電性基体または導電層上に1層以上の付加的層を包含する。

ービス(4-ヒドロキシイソプロポキシフェニル)プロパンや2,2-ビス(4-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン等のようなジフェノールとシュウ酸やマロン酸やコハク酸やフタル酸やテレフタル酸等のようなジカルボン酸とからなるジオールとジカルボン酸との重合体エステル化生成物である。重合体/カーボンブラックまたはグラファイトの重量比は約0.5/1〜2/1の範囲であつてもよく、好ましい範囲は約6/5である。正孔注入層は約1μ〜約20μの範囲の厚さを有していてもよく、好ましくは約4μ〜約10μである。

電荷担体輸送層は正孔注入層の上に被覆されていてもよく、そして、正孔を輸送できる多数の適する材料から選択することができる。電荷輸送層は一般に約5〜約50μの範囲の厚さを有し、好ましくは約20〜約40μである。電荷担体輸送層は好ましくは、高絶縁性透明有機樹脂状材料中に分散された式

例えば、可撓性要求と接層の接着特性に応じて、接着剤層を利用してよい。接着剤層は周知であり、代表的な接着剤層の例は米国特許第4,265,990号に記載されている。

1層以上の付加的層は導電層または接着剤層に適用されてもよい。基体上に被覆された正孔注入導電層を必要とする場合には、電場の影響下で電荷担体を注入できるいずれか適する材料を利用してよい。かかる材料の代表例は金、グラファイト、カーボンブラックである。一般に、樹脂中に分散されたカーボンブラックまたはグラファイトが用いられる。この導電層は、例えば、接着剤重合体溶液中に分散されたカーボンブラックまたはグラファイトの混合物をマイラやアルミニウム熱着マイラのような支持基体上に溶液被覆することによつて、形成されてもよい。カーボンブラックまたはグラファイトを分散するための樹脂の代表例はグッドイヤー・タイヤ&ラバー社製PB100のようなポリエステル、2,2-ビス(3-β-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンや2,2-



〔式中、Xは(オルト)CH₃、(メタ)CH₃、パラ(CH₃)、(オルト)C₂、(メタ)C₂、および(パラ)C₂からなる群から選択される〕の分子からなる。電荷輸送層は意図する用途のスペクトル領域例えば可視域で実質的に非吸収性であるが、電荷発生層から光発生された正孔および注入表面から電気的に誘導された正孔の注入を許すと云う意味で「活性」である。過度の暗減衰を防止するために少なくとも約10⁻¹²Ω-cmの抵抗率を有する高絶縁性樹脂は注入発生層からの正孔の注入を必ずしもサポートできず、そして樹脂を流してのこれ等正孔の輸送を通常許さない。しかしながら、樹脂は約10〜約75重量%の、例えば、

上記構造式に相当するN, N', N'-テトラフェニル-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミンを含有すると電気的に活性になる。この式に相当するその他物質は例えばN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス-(アルキルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(但し、アルキル基は2-メチルや3-メチルや4-メチルのようなメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル等からなる群から選択される)である。クロロ置換の場合には、化合物はN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(ハロフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-4, 4'-ジアミン(但し、ハロ原子は2-クロロ、3-クロロ、または4-クロロである)であつてもよい。

正孔を輸送する層を形成するために電気不活性樹脂中に分散することができるその他の電気活性小分子はトリフェニルメタン、ビス(4-ジエチルアミノ-2-メチルフェニル)フェニルメタン、4',4''-ビス(ジエチルアミノ)-2',2''-ジメチルトリフェニルメタン、ビス-4(ジエチルア

ミノフェニル)フェニルメタン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)-2, 2'-ジメチルトリフェニルメタン等である。

ここに開示されているものの他に利用できる発生層は例えばビリリウム染料および多数のその他光導電性電荷担体発生材料である；但し、これ等材料は電荷担体輸送層と電気的に適合性であること、即ち、それ等は光励起電荷担体を輸送層中に注入することができ且つ電荷担体が2層間の界面を横切つて両方向に移動できることを条件とする。特に、有効な無機光導電性電荷発生材料は無定形セレン、三方晶系セレン、セレン-ヒ素合金、およびセレン-テルル合金等であり、そして有機電荷担体発生材料はⅡ型フタロシアニン、金属フタロシアニン、およびバナジルフタロシアニン等である。これ等材料は単独でも又は重合体バインダー中の分散物としても使用できる。この層の厚さは一般に約0.5〜約10μまたはそれ以上である。一般に、層の厚さは像線露光の段階で層に向けられた入射光の少なくとも約90%以上を吸収する

のに十分であるべきである。最大厚は可搬性光受容体が必要とされるかどうかのような機械的要因に主として依存する。

電子写真画像形成部材は静電荷を一様に付着させそして電荷担体発生層が応答する電磁波の像様パターンに露出して電子写真画像形成部材に静電潜像を形成する通常の工程によつて画像形成できる。形成された静電潜像はそれから通常の手段によつて現像されて可視像を生ずる。カスケード現像、磁気ブラシ現像、液体现像等のような通常の現像技術が利用できる。一般に可視像は通常の転写技術によつて受容部材に転写され、そして受容部材に永久的に定着される。

本発明のアルコキシシランのアンモニウム塩を含有する架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料はまた、上記記載および下記実施例に示されているような3層型有機電子写真画像形成部材のオーバーコート膜としても使用できる。例えば、米国特許第4,265,990号には支持体と発生層と輸送層とからなる電子写真画像形

成部材が記載されている。発生層の例は三方晶系セレンおよびバナジルフタロシアニン等である。輸送層の例は上記記載および下記実施例に開示されているような重合体中に分散された種々のジアミンである。

本発明のアルコキシシランのアンモニウム塩を含有する架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料はアルコールのような溶剤中に可溶性であるので、アルコール溶液から便利に塗布することができる。しかしながら、アルコキシシランのアンモニウム塩を含有するオルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料は一度その樹脂状態に架橋されてしまうとやはり可溶性ではなく、エタノールやイソプロパノールのようなクリーニング溶液に耐えることができる。加えて、その優れた転写特性と溶剤安定性とクリーニング特性故に、本発明のオーバーコートされた電子写真画像形成デバイスは液体现像システムに利用されてもよい。

次に、本発明をその具体的な好ましい態様につ

いて詳しく記述するが、これ等懸検は単なる例示であつて、本発明はそこに引用された具体的材料、条件、プロセスパラメーター等に限定されるものではない。部およびパーセントは別に指定されていない限り重量による。

例 1

直径約 8.3 cm で長さ約 33 cm の円筒アルミニウム支持体を、約 55 μ の厚さを有しそして約 99.5 重量%のセレンと約 0.5 重量%のヒ素と約 20 ppm の塩素とを含有する第一の真空付着層および約 5 μ の厚さを有しそして約 90 重量%のセレンと約 10 重量%のテルルとを含有する第二の真空付着層によつて被覆して成る光受容体を作製した。それに、1/1 容量比の $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ 中の 80/20 重量比のポリエステル (PE-200 バイテル、グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社製) / ポリメチルメタクリレートの 0.05 % 溶液を含有するプライマーを円筒ガラス容器内で浸漬塗布によつて適用した。フロータイムは約 8 ~ 10 秒であつた。それからドラムを自然乾燥し

半分に吹付けることによつて適用され、そして残りの半分は先に付着したプライマーによつてのみ被覆されていた。この溶液は 20 °C で相対湿度 40 % の制御された温湿条件下でピンクス吹付装置によつて円筒表面の半分に適用された。最終オーバーコート膜の厚さは吹付通過回数によつて制御された。最後の吹付通過後に、オーバーコート膜を自然乾燥し、それから強制空気炉内で約 50 °C で 1.5 時間硬化した。円筒のオーバーコートされていないプライマー処理領域をプライマーの溶剤で取除いて合金光受容体表面を露出させた。硬化架橋オルガノシロキサン-シリカ固体重合体被膜は約 1 μ の厚さを有しており、とがつかない鉛鉛で引掻傷をつけることができなかった。このオーバーコートされた光受容体をゼロックス 2830 電子写真複写機で、一様帯電し、テストパターンに露出してテストパターンに対応した静電潜像を形成し、磁気ブラシ現像アプリケーションで現像して静電潜像に対応したトナー像を形成し、トナー像をペーパーシートに静電転写し、そしてオーバ

て約 0.03 ~ 0.05 μ 未満の厚さを有する被膜を得た。このプライマー処理されたドラムの半分に、イオン性汚染物質を含有せず酸価が約 1 未満であるダウコーニング社製の架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリッド材料の膜をオーバーコートした。酸価は先に述べた滴定法によつて測定した。この架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料溶液はイソプロピルアルコール/イソブチルアルコール中に溶解された 4 重量%の架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料を含有し、そして架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料固形分に対して 10 重量%の加水分解されたトリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリド $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-]$ を含有していた。加えて、この溶液には架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料固形分の重量に対して 10 重量%のジメチルポリシロキサンヒドロキシ末端基可塑剤流体が添加されていた。この溶液は円筒表面の軸方向の長さに沿つた領域の

ーコートされた光受容体をクリーニングすることからなる通常のゼログラフイック画像形成工程によつてサイクル使用した。サイクル使用は最初は、温度を 24.5 °C に保ちそして相対湿度を 40 % に保つた制御された環境下で行われた。500 サイクル後の転写トナー像の検査はプリント抜けまたはかぶりを示さず、そしてオーバーコートされた方の V_R (残留電圧) はコートされていない方よりも 10 ~ 20 ボルト大きかつた。 V_R は各画像サイクル完了後の光受容体上に残っている不放电電圧に相当する。10 ~ 20 ボルトの差は 1 μ のオーバーコート膜については小さいと思われる。それから、サイクル使用は温度を 26.7 °C に保ちそして相対湿度を 80 % に保つた制御された環境下で行われた。100 サイクル後の転写トナー像の検査は優れたコピーときれいな背景部と単に非常に小さなプリント抜けを示した。

例 2

直径約8.3mmで長さ約33mmの円筒アルミニウム支持体を、約55μmの厚さを有しそして約99.5重量%のセレンと約0.05重量%のヒ素と約20ppmの塩素とを含有する第一の真空付着層および約5μmの厚さを有しそして約90重量%のセレンと約10重量%のテルルとを含有する第二の真空付着外層によつて被覆して成る光受容体を作製した。それに1/1容量比の $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 中の80/20重量比のポリエステル(PE-200パイテル、グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社製)/ポリメチルメタクリレート(0.05%溶液を含有するプライマーを円筒ガラス容器内で浸漬塗布によつて適用した。フロータイムは約8~10秒であつた。それからドラムを自然乾燥して約0.03~0.05μm未満の厚さを有する被覆を得た。このプライマー処理されたドラムにイソブタノール/イソプロパノール混合液中の架橋性シロキサン-シリカハイブリッド材料の膜をオーバーコートした。この架橋性オルガノ

橋オルガノシロキサン-シリカ固体重合体被膜は約1μmの厚さを有しており、とがつた5日鉛筆で引掻傷をつけることができなかった。このオーバーコートされた光受容体をゼロックス2830電子写真複写機で、一様帯電し、テストパターンに露出してテストパターンに対応した静電潜像を形成し、磁気ブラシ現像アプリアケーターで現像して静電潜像に対応したトナー像を形成し、トナー像をペーパーシートに静電転写し、そしてオーバーコートされた光受容体をクリーニングすることからなる通常のゼログラフィック画像形成工程によつてサイクル使用した。サイクル使用は最初は、温度を22.2℃に保ちそして相対湿度を32%に保つた制御された環境下で行われた。100サイクル後の転写トナー像の検査は優れたコピーを示した。光受容体のオーバーコートされた領域とされていない領域との間にはかぶりの差は認められなかった。それから、サイクル使用は温度を26.7℃に保ちそして相対湿度を80%に保つた制御された環境下で行われた。100サイクル後

シロキサン-シリカハイブリッド材料溶液は例1の架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料溶液と本質的に同じであつた。この架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料溶液はイソプロピルアルコール中に溶解された4重量%の架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料を含有し、そして架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料固形分に対して5重量%の加水分解されたトリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-]$ を含有していた。この溶液は例1に記載されているように円筒表面の軸方向の長さに沿つた領域の半分に吹付けることによつて適用され、そして残りの半分は先に付着したプライマーによつてのみ被覆されていた。最後の吹付通過後に、オーバーコート膜を自然乾燥し、それから強制空気炉内で約50℃で1.5時間硬化した。円筒のオーバーコートされていないプライマー処理領域をプライマーの溶剤で取除いて合金光受容体表面を露出させた。硬化架

の転写トナー像の検査はサイクル使用を通して優れたコピーとプリント抜け無しと低いかぶりを示した。光受容体のオーバーコートされた領域とされていない領域との間には差は認められなかった。最後に、サイクル使用は温度を21.1℃に保ちそして相対湿度を8%に保つた制御された環境下で行われた。100サイクル後の転写トナー像の検査はサイクル使用を通して優れたコピーとプリント抜け無しと低いかぶりを示した。光受容体のオーバーコートされた領域とされていない領域との間に差は認められなかった。

例 3

直径約8.3mmで長さ約33mmの円筒アルミニウム支持体を、約55μmの厚さを有しそして約99.5重量%のセレンと約0.5重量%のヒ素と約20ppmの塩素とを含有する第一の真空付着層および約5μmの厚さを有しそして約90重量%のセレンと約10重量%のテルルとを含有する第二の真空付着外層によつて被覆して成る光受容体を作製した。それに、1/1容量比の $\text{CH}_2\text{Cl}_2/$

$\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 中の 80/20 重量比のポリエステル (PE-200 バイタル、グッドイヤー・タイヤ・アンド・ラバー社製) / ポリメチルメタクリレートの 0.05 多溶液を含有するプライマーを円筒ガラス容器内で浸漬塗布によつて適用した。フロータイムは約 8~10 秒であつた。それからドラムを自然乾燥して約 0.03~0.05 μ 未満の厚さを有する被膜を得た。このプライマー処理されたドラムにイソブタノール/イソプロパノール混合液中の架橋性シロキサン-コロイドシリカハイブリッド材料の膜をオーバーコートした。この架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料溶液は例 1 の架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料溶液と本質的に同じであつた。この架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料溶液はイソプロピルアルコール中に溶解された 4 重量%の架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料固形分を含有し、そして架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料固形分に対して 5 重量%の加水分解された N-

オーバーコートされた光受容体をクリーニングすることからなる通常のゼログラフィック画像形成工程によつてサイクル使用した。サイクル使用は最初は、温度を 24.5℃に保ちそして相対湿度を 40%に保つた制御された環境下で行われた。100 サイクル後の転写トナー像の検査は光受容体のオーバーコートされた領域とされていない領域との両方で優れたコピーと低いかぶりを示した。それから、サイクル使用は温度を 24℃に保ちそして相対湿度を 80%に保つた制御された環境下で行われた。100 サイクル後の転写トナー像の検査はサイクル使用を通して優れたコピーとプリント抜け無しと低いかぶりを示した。光受容体のオーバーコートされた領域とされていない領域との間には差は認められなかつた。最後に、サイクル使用は温度を 21℃に保ちそして相対湿度を 10%に保つた制御された環境下で行われた。100 サイクル後の転写トナー像の検査は光受容体のオーバーコートされた領域とされていない領域との両方でサイクル使用を通して優れたコピー

ビニルベンジル-N-2 (トリメトキシシリルプロピルアミノエチル) アンモニウムクロリドを含有していた。この溶液は例 1 に記載されているように円筒表面の軸方向の長さに沿つた領域の半分に吹付けることによつて適用され、そして残りの半分は先に付着したプライマーによつてのみ被覆されていた。最後の吹付通過後に、オーバーコート膜を自然乾燥し、それから強制空気炉内で約 50℃で 1.5 時間硬化した。円筒のオーバーコートされていないプライマー処理領域をプライマーの溶剤で取除いて合金光受容体表面を露出させた。硬化架橋オルガノシロキサン-シリカ固体重合体被膜は約 1 μ の厚さを有しており、とがつた 5 日鉛筆で引掻傷をつけることができなかった。このオーバーコートされた光受容体をゼロックス 2830 電子写真複写機で、一様帯電し、テストパターンに露出してテストパターンに対応した静電潜像を形成し、磁気プラシ現像アプリケーションで現像して静電潜像に対応したトナー像を形成し、トナー像をペーパーシートに静電転写し、そして

とプリント抜け無しと低いかぶりを示した。

例 4

直径約 8.3 cm で長さ約 33 cm の円筒アルミニウム支持体を、約 55 μ の厚さを有しそして約 99.5 重量%のセレンと約 0.5 重量%のヒ素と約 20 ppm の塩素とを含有する第一の真空付着層および約 5 μ の厚さを有しそして約 90 重量%のセレンと約 10 重量%のテルルとを含有する第二の真空付着外層によつて被覆して成る光受容体を作製した。それに、1/1 容量比の CH_2Cl_2 / $\text{Cl}_2\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 中の 80/20 重量比のポリ(カーボネート-コ-エステル) (GE 3250 ゼネラル・エレクトリック社製) / ポリメチルメタクリレートの 0.05 多溶液を含有するプライマーを円筒ガラス容器内で浸漬塗布によつて適用した。フロータイムは約 8~10 秒であつた。それからドラムを自然乾燥して約 0.03~0.05 μ 未満の厚さを有する被膜を得た。このプライマー処理されたドラムにイソブタノール/イソプロパノール混合液中の架橋性シロキサン-コロイドシリカハ

イブリンド材料の膜をオーバーコートした。この架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリンド材料溶液は例1の架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリンド材料溶液と本質的に同じであつた。この架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリンド材料溶液はイソプロピルアルコール中に溶解された4重量%の架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリンド材料固形分を含有し、そして架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリンド材料固形分に対して5重量%の加水分解されたトリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリドを含有していた。この溶液は例1に記載されているように円筒表面の軸方向の長さに沿った領域の半分に吹付けることによつて適用され、そして残りの半分は先に付着したプライマーによつてのみ被覆されていた。最後の吹付通過後に、オーバーコート膜を自然乾燥し、それから強制空気炉内で約50℃で1.5時間硬化した。円筒のオーバーコートされていないプライマー処理領域をプライマーの溶剤で取除いて

100サイクル後の転写トナー像の検査はサイクル使用を通して優れたコピーと低いかぶりを示した。光受容体のオーバーコートされた領域とされていない領域との間には差は認められなかつた。最後に、サイクル使用は温度を23℃に保ちそして相対湿度を80%に保つた制御された環境下で行われた。100サイクル後の転写トナー像の検査は光受容体のオーバーコートされた領域とされていない領域との両方でサイクル使用を通して優れたコピーとプリント抜け無しと低いかぶりを示した。

例 5

直径約8cmで長さ約26cmの円筒アルミニウム支持体を、約15μの厚さを有しそして層の全重量に対して約50重量%のN, N'-ジフェニル-N, N'-ビス(メチルフェニル)-[1, 1'-ビフェニル]-ジアミンをポリカーボネート樹脂中に分散して含有する輪送層および約0.8μの厚さを有しそしてフタロシアニン顔料をポリエステル(バイテルPB-100、グッドイヤー・タイヤ・

合金光受容体表面を露出させた。硬化架橋オルガノシロキサン-シリカ固体重合体被膜は約1μの厚さを有しており、とがつた5日鉛筆で引掻傷をつけることができなかった。このオーバーコートされた光受容体をゼロックス2830電子写真複写機で、一様帯電し、テストパターンに露出してテストパターンに対応した静電潜像を形成し、磁気ブラシ現像アプリーケーターで現像して静電潜像に対応したトナー像を形成し、トナー像をペーパーシートに静電転写し、そしてオーバーコートされた光受容体をクリーニングすることからなる通常のゼログラフィック画像形成工程によつてサイクル使用した。サイクル使用は最初は、温度を23℃に保ちそして相対湿度を25%に保つた制御された環境下で行われた。100サイクル後の転写トナー像の検査は光受容体のオーバーコートされた領域とされていない領域との両方で優れたコピーと低いかぶりを示した。それから、サイクル使用は温度を21℃に保ちそして相対湿度を10%に保つた制御された環境下で行われた。

アンド・ラバー社製)中に分散して含有する光発生層で被覆して成る光受容体は、イオン性汚染物質を含有せず酸価が約1未満であるダウコーニング社製の架橋性シロキサノール-コロイドシリカハイブリンド材料の溶液で被覆された。架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリンド材料の溶液はイソブタノール/イソプロパノール混合液中に約4%固形分を含有し、そしてシロキサノール-コロイドシリカハイブリンド固形分の重量に対して5重量%の加水分解されたトリメトキシシリルプロピル-N, N, N-トリメチルアンモニウムクロリドを含有していた。この溶液は20℃で相対湿度40%の制御された温湿条件下でピンプス吹付装置によつて円筒表面の半分に適用された。最終オーバーコート膜の厚さは吹付通過回数によつて制御された。最後の吹付通過後に、オーバーコート膜を自然乾燥し、それから強制空気炉内で約75℃で2時間硬化した。硬化架橋オルガノシロキサン-シリカ固体重合体被膜は約1μの厚さを有しており、とがつた5日鉛筆で引掻傷をつけ

ることができなかつた。このオーバーコートされた光受容体を一様帯電し、テストパターンに露出してテストパターンに対応した静電潜像を形成し、磁気ブラシ現像アプリーケーターで現像して静電潜像に対応したトナー像を形成し、トナー像をペーパーシートに静電転写し、そしてオーバーコートされた光受容体をクリーニングすることからなる通常のゼログラフインク画像形成工程によつてサイクル使用した。サイクル使用は最初は、温度を21℃に保ちそして相対湿度を42%に保つた制御された環境下で行われた。100サイクル後の転写トナー像の検査はプリント抜けまたはかぶりを示さず、そしてオーバーコートされた側の V_R （残留電圧）はコートされていない側よりも15～25ボルト大きかつた。 V_R は各画像サイクル完了後の光受容体上に残っている不放電電圧に相当する。15～25ボルトの差は1μmのオーバーコート膜については小さいと思われる。それから、サイクル使用は温度を23℃に保ちそして相対湿度を80%に保つた制御された環境下で行われた。

ラムにイソブタノール／イソプロパノール混合液中の架橋性シロキサン-コロイドシリカハイブリッド材料の膜をオーバーコートした。この架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料溶液は例1の架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料溶液と本質的に同じであつた。この架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料溶液はイソプロピルアルコール中に溶解された4重量%の架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料を含有し、そして架橋性オルガノシロキサン-シリカハイブリッド材料固形分に対して5重量%の加水分解されたトリメトキシシリルプロピル-N,N,N-トリメチルアンモニウムクロリド $[(CH_3O)_3Si(CH_2)_3N^+(CH_3)_3Cl^-]$ を含有していた。この溶液は例1に記載されているように円筒表面全体に吹付けによつて適用された。最後の吹付通過後に、オーバーコート膜を自然乾燥し、それから強制空気炉内で約50℃で1.5時間硬化した。硬化架橋オルガノシロキサン-シリカ固体重合体被膜は約1μmの厚さを有して

100サイクル後の転写トナー像の検査は優れたコピーときれいな背景部とプリント抜けなしを示した。

例 6

直径約8.3cmで長さ約33cmの円筒アルミニウム支持体を、約55μmの厚さを有しそして約99.5重量%のセレンと約0.5重量%のヒ素と約20ppmの塩素とを含有する第一の真空付着層および約5μmの厚さを有しそして約90重量%のセレンと約10重量%のテルルとを含有する第二の真空付着外層によつて被覆して成る光受容体を作製した。それに、1/1容量比の CH_2Cl_2 ／ Cl_2CHCH_2Cl 中の80/20重量比のポリエステル（PE-200バイテル、グッドイヤー・ダイヤ・アンド・ラバー社製）／ポリメチルメタクリレートの0.05%溶液を含有するプライマーを円筒ガラス容器内で浸漬塗布によつて適用した。フロータイムは約8～10秒であつた。それからドラムを自然乾燥して約0.03～0.05μm未満の厚さを有する被膜を得た。このプライマー処理されたド

おり、とがつた5H鉛筆で引掻傷をつけることができなかった。このオーバーコートされた光受容体をゼロックス2830電子写真複写機で、一様帯電し、テストパターンに露出してテストパターンに対応した静電潜像を形成し、磁気ブラシ現像アプリーケーターで現像して静電潜像に対応したトナー像を形成し、トナー像をペーパーシートに静電転写し、そしてオーバーコートされた光受容体をクリーニングすることからなる通常のゼログラフインク画像形成工程によつてサイクル使用した。サイクル使用は最初は、温度を22℃に保ちそして相対湿度を32%に保つた制御された環境下で行われた。100サイクル後の転写トナー像の検査は優れたコピーを示した。それから、サイクル使用は温度を26.7℃に保ちそして相対湿度を80%に保つた制御された環境下で行われた。100サイクル後の転写トナー像の検査はサイクル使用を通して優れたコピーとプリント抜け無しと低いかぶりを示した。最後に、サイクル使用は温度を21.1℃に保ちそして相対湿度を8%に保

つた制御された環境下で行われた。100サイクル後の転写トナー像の検査はサイクル使用を通して優れたコピーとプリント抜け無しと低いかぶりを示した。

本発明は特にその好ましい態様を闕述して詳述されているが、上記に記載されておりそして特許請求の範囲に規定されている本発明の精神および範囲内で変形・変更が可能であることは当然である。

代理人 浅 村 皓